

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-5-10>

ИЗУЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

© Елена Юрьевна Савонина*, Олеся Николаевна Катасонова, Татьяна Анатольевна Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19; *e-mail: savoninae@mail.ru

Статья поступила 10 сентября 2019 г. Поступила после доработки 27 декабря 2019 г. Принята к публикации 22 января 2020 г.

Выделение соединений серы из нефти и нефтепродуктов является приоритетной задачей, связанной с ужесточением критериев контроля качества топлива, негативным влиянием серы на процесс переработки и хранения нефтяного сырья, экологической безопасностью, а также применением сераорганических веществ в различных областях промышленности. На примере модельных растворов сераорганических соединений (СОС) в *n*-гептане и *n*-октане изучена селективность ряда органических и неорганических экстрагентов (метанол, *N,N*-диметилформамид, ацетонитрил, 15 % NaOH, ПЭГ 4000, ПЭГ 200, диэтиленгликоль, моноэтаноламин, диметилацетамид, *n*-метилпирролидон) по отношению к тиофену, дибензотиофену, тиофену, додекантиолу и метилсульфиду. Экстракцию проводили в статических условиях. Содержание серы в исходном образце и рафинате (образце после экстракции) определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора серы «Спектроскан S». Хроматографический анализ образцов выполняли с использованием газового хроматографа с масс-селективным квадрупольным анализатором Agilent. Селективность исследуемых экстрагентов в отношении изучаемых групп СОС оценивали по степени извлечения конкретного СОС. Показано, что наиболее эффективными экстрагентами для извлечения тиофенов являются ацетонитрил, *N,N*-диметилформамид, диметилацетамид и *n*-метилпирролидон. Метанол, *N,N*-диметилформамид, ацетонитрил, ПЭГ 200, диэтиленгликоль, моноэтаноламин, диметилацетамид и *n*-метилпирролидон способны извлекать широкий спектр сераорганических соединений из модельных растворов. Водные растворы ПЭГ 200 и ПЭГ 4000 не позволяют экстрагировать более 11 % сераорганических соединений. До 99 % тиофенола и додекантиола выделяется 15 %-ным раствором NaOH и смесью 50 %-ного раствора NaOH и этанола (1:2) соответственно, являющимися селективными экстрагентами по отношению к алифатическим меркаптанам. Установлено, что *n*-метилпирролидон, диметилацетамид и *N,N*-диметилформамид обладают наибольшей экстракционной емкостью среди изученных экстрагентов. Выполненный цикл исследований позволяет предложить возможные экстракционные схемы выделения меркаптанов из смеси СОС.

Ключевые слова: экстракция; сераорганические соединения; селективность; модельные растворы; экстрагенты; нефтепродукты.

STUDY OF EXTRACTANTS SELECTIVITY FOR EXTRACTION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS FROM MODEL SOLUTIONS

© Elena Yu. Savonina*, Olesya N. Katasonova, Tatiana A. Maryutina

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 19 Kosygina ul., Moscow, 119991, Russia; *e-mail: savoninae@mail.ru

Received September 10, 2019. Revised December 27, 2019. Accepted January 22, 2020.

Extraction of sulfur compounds from oil and petroleum products is a high priority task associated with tightening of the criteria of fuel quality control, negative impact of sulfur on the processing and storage of crude oil, environmental safety, as well as widespread use of organosulfur substances in different industries. The selectivity of several organic and inorganic extractants (methanol, *N,N*-dimethylformamide, acetonitrile, 15% NaOH, PEG 4000, PEG 200, diethylene glycol, monoethanolamine, dimethylacetamide,

n-methylpyrrolidone) in relation to thiophene, dibenzothiophene, thiophenol, dodecanethiol and metilsulfide was studied for model solutions of organic sulfur compounds in *n*-heptane and *n*-octane. Extraction was carried out under static conditions. Sulfur content in the initial sample and in the sample after extraction was determined using an x-ray fluorescence analyzer SPECTROSCAN S. Chromatographic analysis of the samples was performed on an Agilent gas chromatograph with a mass-selective quadrupole detector. The selectivity of the studied extractants in relation to the studied groups of sulfur compounds was assessed through recovering (%) of a particular sulfur compound. It is shown that acetonitrile, *N,N*-dimethylformamide, dimethylacetamide and *n*-methylpyrrolidone are the most effective extractants for thiophene extraction. Methanol, *N,N*-dimethylformamide, acetonitrile, PEG200, diethylene glycol, monoethanolamine, dimethylacetamide and *n*-methylpyrrolidone are capable of extracting a wide range of organosulfur compounds from model solutions. Aqueous solutions of PEG 200 and PEG 4000 provide extraction less than 11% of organosulfur compounds, whereas 15% NaOH solution and a mixture of 50% NaOH:ethanol (1:2) are selective extractants for aliphatic mercaptans and provide up to 99% extraction of thiophenol and dodecanthiol, respectively. It was found that *n*-methylpyrrolidone, dimethylacetamide and *N,N*-dimethylformamide have the highest extraction capacity among the studied extractants. A series of studies gives ground to propose a possible extraction scheme for recovery of mercaptans from a mixture of organosulfur compounds.

Keywords: extraction; organosulfur compounds; selectivity; model solutions; extractants; petroleum products.

Введение

Сераорганические соединения (СОС) являются сырьем для органического синтеза и находят применение в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицине. Учитывая, что содержание серы в нефтях колеблется от сотых долей до шести и более процентов [1], тяжелые сернистые нефти могут служить потенциальным сырьем для получения сераорганических соединений.

В 1950-х годах уфимскими химиками была выдвинута актуальная и по сей день концепция рационального использования сернистых нефтяных ресурсов, учитывающего особенности качественных характеристик, фракционный состав и возможность попутного выделения ценных сераорганических компонентов из нефти [2]. Каждая группа сераорганических соединений (тиофены, меркаптаны, сульфоны, сульфиды и т.д.) обладает специфическими свойствами и находит свою область применения.

Экстракция является селективным методом выделения целевых компонентов из нефти без изменения ее физико-химических свойств [3]. К основным серосодержащим компонентам нефти относятся меркаптаны, сульфиды и тиофены [4, 5]. Подавляющее большинство исследовательских работ направлено на изучение возможности извлечения из нефти и нефтепродуктов тиофена и его производных, так как основное количество серы в легких фракциях нефти содержится в виде этих соединений [6, 7]. Предполагается, что для извлечения тиофеновой серы наиболее эффективны апротонные селективные растворители, образующие с ароматическими углеводородами и гетероатомными соединениями ароматического характера стабильные π -комплексы: *N,N*-диметилформамид, *N,N*-диметилацетамид, ацетонитрил, *N*-метилпирролидон [8]. Для из-

влечения тиофенов используют также гликоли [9, 10] и ионные жидкости [11].

Меркаптаны из нефтяного сырья извлекают щелочными растворами [12] и ионными жидкостями [13]. Для извлечения СОС из нефти предложено и изучено значительное число экстрагентов различной природы: неорганические кислоты, гидроксид натрия, гидроксид аммония, метанол, этанол, ацетон, ионные жидкости, фенол, фурфурол, моно- и диэтаноламины, ацетонитрил, диметилформамид, пиридин, фенол и др. [14 – 17]. Эффективность использования большинства предложенных экстрагентов изучена на примерах модельных растворов СОС в *n*-гептане, *n*-октане или различных сырых нефтей и их дизельных фракций. Учитывая различие в сложности матриц используемых образцов, сравнение результатов экстракции для оценки селективности экстрагентов затруднено.

Цель настоящей работы — сравнительная оценка селективности по отношению к основным группам сераорганических соединений (меркаптаны, тиофены, сульфиды) ряда наиболее часто используемых для выделения СОС экстрагентов (метанол, *N,N*-диметилформамид, ацетонитрил, 15 % NaOH, ПЭГ 4000, ПЭГ 200, диэтиленгликоль, моноэтаноламин, диметилацетамид, *n*-метилпирролидон). Исследования проводили на примере модельных растворов в *n*-октане и *n*-гептане.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов и экстракции использовали следующие реагенты: тиофенол (99 %, Acros Organics), 1-додекантиол (98 %, Acros Organics), тиофен (99+ %, Acros Organics), дибензотиофен (98 %, Acros Organics), метилсульфид (99+ %, Acros Organics), *n*-гептан (эталон, Компонент-Реактив), *n*-октан (эталон., Ком-

понент-Реактив), метанол (хч, Вектон), N,N-диметилформамид (осч, Компонент-Реактив), ацетонитрил (1-й сорт, Криохром), гидроксид натрия (хч, Химмед), ПЭГ-4000 (Химмед), ПЭГ-200 (Loba Fienchemie), диэтиленгликоль (чда, Компонент-Реактив), моноэтаноламин (осч, Компонент-Реактив), диметилацетамид (хч, Компонент-Реактив), *n*-метилпирролидон (хч, Компонент-Реактив), деионизованная вода.

Анализировали модельные растворы индивидуальных сераорганических соединений в *n*-гептане и *n*-октане: для приготовления 0,5 %-ного раствора 0,5 г дибензотиофена или 0,5 мл тиофенола, додекантиола, тиофена или метилсульфида растворяли в 100 мл *n*-гептана или *n*-октана.

Экстракцию проводили в статическом режиме на лабораторном встряхивателе SSL2 (Stuart Scientific, Великобритания). Для статистической обработки данных выполняли три параллельных эксперимента. Соотношение фаз образца и растворителя составляло 1:1, время экстракции — 90 мин, частота встряхивания — 250 мин⁻¹. После экстракции для эффективного разделения фаз пробы центрифугировали на центрифуге CM-6M (Elmi, Латвия) в течение 10 мин при скорости вращения 1000 мин⁻¹. В ходе последовательной экстракции СОС из модельной смеси рафинат отделяли, добавляли к нему порцию нового экстрагента и повторяли все операции.

Эффективность экстракции каждого сераорганического соединения оценивали по разнице содержания серы в исходном образце и образце после экстракции (рафината), которое определяли с использованием рентгенофлуоресцентного

анализатора серы «Спектроскан S» (ООО «НПО «Спектрон», Россия).

Правильность определения серы оценивали с помощью метода «введено – найдено».

Для оценки селективности 15 %-ного раствора NaOH и смеси 50 %-ного NaOH с этанолом (1:2) по отношению к меркаптанам идентификацию и определение сераорганических соединений в модельной смеси, содержащей все исследуемые СОС в *n*-октане, до и после экстракции проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890B с масс-селективным квадрупольным анализатором (Agilent 5977A) при следующих условиях: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка, $L = 30$ м, $d_{\text{внутр}} = 0,320$ мм, стационарная фаза DB-1MS (100 % диметилполисилоксан), толщина слоя — 0,25 мкм; режим ввода с делением потока 10:1; температура инжектора — 340 °C; скорость газоносителя (He) — 2 мл/мин; нагрев колонки от 35 до 340 °C со скоростью 10 °C/мин с последующим выдерживанием в течение 10 мин при 340 °C.

Для идентификации компонентов использовали программу NIST MS Search Program (version 2.2), для определения интегрировали хроматограмму, зарегистрированную по полному ионному току.

Обсуждение результатов

Селективность исследуемых экстрагентов по отношению к изучаемым группам СОС оценивали по степени извлечения конкретного соединения. В табл. 1. приведены сравнительные значения степени извлечения каждого из исследуемых

Таблица 1. Степень извлечения (%) сераорганических соединений из модельных растворов в *n*-гептане (1) и *n*-октане (2) различными экстрагентами ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 1. Degree (%) of recovering organosulfur compounds from model solutions in *n*-heptane (1) and *n*-octane (2) for different extractants ($n = 3$; $P = 0,95$)

Экстрагент	Сераорганическое соединение									
	Тиофенол		Додекантиол		Тиофен		Дибензотиофен		Метилсульфид	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Метанол	65 ± 7	71 ± 2	4,5 ± 0,6	27 ± 3	64 ± 8	60 ± 7	50 ± 6	53 ± 6	58 ± 8	61 ± 8
Диметилформамид	87 ± 9	88 ± 9	43 ± 6	35 ± 5	76 ± 9	78 ± 9	87 ± 9	86 ± 9	64 ± 8	66 ± 7
Ацетонитрил	74 ± 4	87 ± 2	5,8 ± 0,7	45 ± 5	56 ± 6	81 ± 6	68 ± 7	90 ± 8	61 ± 7	69 ± 7
15 % NaOH	99 ± 9	99 ± 9	0,0	0,0	0,0	1,9 ± 0,3	2,6 ± 0,8	0,0	3,5 ± 0,7	11 ± 2
50 % NaOH + C ₂ H ₅ OH (1:2)	99 ± 3	99 ± 2	98 ± 8	98 ± 5	25 ± 4	26 ± 7	17 ± 3	17 ± 4	28 ± 5	29 ± 5
ПЭГ 4000 (30 %)	4,6 ± 0,5	3,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,5 ± 0,4	7,2 ± 0,8	7,0 ± 0,6	2,3 ± 0,4	2,5 ± 0,8	7,1 ± 0,7	7,1 ± 0,5
ПЭГ 200 (30 %)	3,9 ± 0,2	5,7 ± 0,8	0,0	1,1 ± 0,2	4,6 ± 0,8	4,0 ± 0,5	0,0	2,1 ± 0,4	11 ± 3	11 ± 2
ПЭГ 200	51 ± 6	50 ± 8	7,8 ± 0,9	10 ± 2	49 ± 0,6	50 ± 7	57 ± 8	57 ± 7	40 ± 5	39 ± 4
Диэтиленгликоль	61 ± 6	64 ± 2	0,0	3,8 ± 0,5	46 ± 4	47 ± 3	50 ± 4	53 ± 6	37 ± 3	37 ± 3
Моноэтаноламин	95 ± 7	95 ± 8	8,3 ± 0,5	8,2 ± 0,7	45 ± 5	40 ± 5	36 ± 4	36 ± 4	39 ± 5	39 ± 4
Диметилацетамид	86 ± 12	86 ± 14	26 ± 3	40 ± 6	77 ± 8	77 ± 8	83 ± 7	89 ± 9	62 ± 8	70 ± 8
<i>n</i> -Метилпирролидон	84 ± 16	89 ± 15	55 ± 6	45 ± 5	79 ± 9	81 ± 9	87 ± 8	90 ± 7	68 ± 7	67 ± 8

СОС из модельных растворов на основе *n*-гептана и *n*-октана для различных экстрагентов.

Как видно из данных табл. 1, степени извлечения индивидуальных СОС из растворов в *n*-гептане и *n*-октане во многом сопоставимы. Исключение составляет экстракция ацетонитрилом меркаптанов и тиофенов. В этом случае наблюдается повышение степени извлечения СОС (на 13 – 39 %) при переходе от модельных растворов в *n*-гептане к растворам в *n*-октане.

Полученные результаты показывают, что выбор растворителя имеет принципиальное значение при экстракции додекантиола. Так, степени извлечения данного СОС метанолом, ацетонитрилом и диметилацетамидом из раствора в *n*-октане выше на 22,5, 39 и 14 % соответственно по сравнению с соответствующими значениями растворов в *n*-гептане.

Согласно полученным результатам наибольшей селективностью по отношению к низкомолекулярным меркаптанам обладает 15 %-ный NaOH, позволяющий извлечь до 99 % тиофенола из модельных растворов в *n*-гептане и *n*-октане. Эффективность щелочной экстракции зависит от молекулярной массы меркаптанов¹: так, щелочно-спиртовой раствор (смесь 50 % NaOH с этанолом в соотношении 1:2 по объему) позволяет извлечь до 99 % как тиофенола, так и додекантиола.

Водные растворы ПЭГ 200 и ПЭГ 4000 не позволяют экстрагировать более 11 % сераорганических соединений. Скорее всего, это связано с тем, что исследуемые СОС нерастворимы в воде. Некоторыми авторами [10] показано, что увеличение длины цепи гликоля приводит к повышению его экстракционной способности. Для водных растворов ПЭГ данный факт подтверждается, несмотря на низкие степени извлечения СОС.

¹ Акопян А. В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов: дис. ... канд. хим. наук. — М., 2015. — 228 с.

При применении неразбавленных ПЭГ 200 и диэтиленгликоля в качестве экстрагентов получены сравнимые результаты по извлечению СОС из модельных растворов. На основании данных, полученных при экстракции тиофенола, додекантиола, тиофена, дибензотиофена и метилсульфида из модельных растворов с применением метанола, N,N-диметилформамида, ацетонитрила, ПЭГ 200, диэтиленгликоля, моноэтаноламина, диметилацетамида и *n*-метилпирролидона, можно сделать вывод об отсутствии селективности указанных органических экстрагентов по отношению к исследуемым группам СОС в условиях проведенных экспериментов.

В соответствии с литературными данными [8] апротонные растворители наиболее эффективны для извлечения тиофеновой серы. Так, максимальная степень извлечения тиофенов (76 – 90 %) была достигнута при использовании ацетонитрила, N,N-диметилформамида, диметилацетамида и *n*-метилпирролидона. Данные экстрагенты, позволяющие также эффективно извлекать тиофенол (86 – 89 %) и метилсульфид (62 – 70 %) из модельной смеси, оказались малоэффективными для извлечения додекантиола (26 – 55 %). Низкие степени извлечения додекантиола (8 %), тиофенов (36 – 45 %) и метилсульфида (39 %) характерны для аминной экстракции, исключением является выделение тиофенола (95 %).

Несмотря на то что метанол часто упоминается в литературе как экстрагент для выделения СОС, в представленной исследовательской работе наблюдался частичный переход растворителя в фазу спирта, в связи с чем невозможно корректно интерпретировать результаты по экстракции сераорганических соединений метанолом.

Для подтверждения выводов о селективности щелочного и щелочно-спиртового растворов в отношении меркаптанов были проведены эксперименты по последовательному извлечению СОС из модельной смеси, содержащей все пять исследуемых соединений. Результаты хроматографи-

Таблица 2. Результаты (мг/л) хроматографического определения сераорганических соединений в модельной смеси до и после последовательной экстракции ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 2. The results (mg/liter) of chromatographic determination of organosulfur compounds in a model mixture before and after sequential extraction ($n = 3$; $P = 0.95$)

Сераорганическое соединение	Исходное содержание СОС в смеси	Содержание СОС в рафинате	
		1-я стадия (экстрагент — 15 % NaOH)	2-я стадия (экстрагент — 50 % NaOH + C ₂ H ₅ OH, 1:2)
Тиофен	5,3 ± 0,6	5,1 ± 0,7	3,7 ± 0,5
Дибензотиофен	5,0 ± 0,7	4,8 ± 0,7	3,7 ± 0,6
Тиофенол	5,4 ± 0,1	0,0	0,0
Додекантиол	4,1 ± 0,4	3,9 ± 0,3	0,0
Метилсульфид	4,2 ± 0,5	4,2 ± 0,8	2,6 ± 0,3

ческого определения сераорганических соединений в исходной смеси и рафинатах приведены в табл. 2.

Полученные результаты подтверждают селективность щелочного и щелочно-спиртового растворов для экстракции меркаптанов. Так, 15 %-ный раствор NaOH позволяет извлечь 100 % тиофенола из смеси, остальные СОС извлекаются не более чем на 4–5 %, а последующая экстракция смесью 50 %-ного раствора NaOH и этанола (1:2) позволяет извлечь 100 % додекантиола. При этом в используемый щелочно-спиртовой раствор извлекается также 30 % тиофена, 26 % дибензотиофена и 38 % метилсульфида.

Правильность определения СОС в модельных образцах и рафинате проверяли методом «введено – найдено». Для этого проводили определение серы в исходной пробе и пробе с добавкой для каждого СОС: добавка составляла 30 и 50 % от исходного содержания СОС в образце (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, правильность результатов определения составляет не менее 96 %.

Заключение

Таким образом, несмотря на отсутствие селективности по отношению к конкретным представителям групп сераорганических соединений, *n*-метилпирролидон, диметилацетамид и *N,N*-диметилформамид являются наиболее эффективными экстрагентами для извлечения СОС из модельных растворов.

Выполненный цикл исследований позволяет предложить возможные экстракционные схемы выделения тиолов из смеси СОС: например, последовательное использование 15 %-ного NaOH и смеси 50 %-ного NaOH с этанолом (1:2) позволяет выделить тиофенол и додекантиол из смеси исследуемых СОС.

Финансирование

Авторы выражают глубокую признательность техническому директору ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым» П. А. Фролову за помощь в хроматографическом анализе образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00904а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сираева И. Н., Ляпина Н. К. Сернистые соединения нефтей различного типа / Башкирский хим. журн. 2011. Т. 18. № 1. С. 135 – 139.

Таблица 3. Результаты (% масс.) определения сераорганических соединений в исходной пробе и пробе с добавкой ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. The results (% wt.) for determination of organo-sulfur compounds in the original and spiked samples ($n = 3$; $P = 0.95$)

Сераорганическое соединение	Содержание СОС в растворе, % масс.		
	Исходное	Введено	Найдено
Тиофенол	0,50	0	0,50 ± 0,05
	0,50	0,15	0,64 ± 0,04
	0,50	0,25	0,75 ± 0,05
Дибензотиофен	0,50	0	0,50 ± 0,02
	0,50	0,15	0,65 ± 0,03
	0,50	0,25	0,76 ± 0,06
Тиофен	0,50	0	0,51 ± 0,02
	0,50	0,15	0,63 ± 0,02
	0,50	0,25	0,75 ± 0,03
Додекантиол	0,50	0	0,49 ± 0,04
	0,50	0,15	0,65 ± 0,04
	0,50	0,25	0,75 ± 0,03
Метилсульфид	0,50	0	0,51 ± 0,05
	0,50	0,15	0,63 ± 0,06
	0,50	0,25	0,72 ± 0,06

2. Ахметова В. Р., Кунакова Р. В. Развитие химии органических соединений серы в Уфе: от нефтяных сульфидов до медицинской химии и металлокомплексного анализа / Изв. Уфимского научного центра РАН. 2017. № 1. С. 112 – 119.
3. Савонина Е. Ю., Марютина Т. А., Катасонова О. Н. Определение микроэлементов в нефти с использованием комбинированного способа пробоподготовки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 10. С. 17 – 21.
4. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. Серосодержание, металлоносность, изотопия углерода и серы нефтей как генетические характеристики / Глубинная нефть. 2013. Т. 1. № 4. С. 448 – 459.
5. Арыстанбекова С. А., Лапина М. С., Волынский А. Б. Определение индивидуальных серосодержащих соединений в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки методом газовой хроматографии / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 399 – 416. DOI: 10.1134/S1061934817050021.
6. Гуревич И. Л. Технология переработки нефти и газа. Ч. 1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. — М.: Химия, 1972. — 360 с.
7. Wu Zh., Ondruschka B. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application / Ultrason. Sonochem. 2010. Vol. 17. P. 1027 – 1032. DOI: 10.1016/j.ultrasonch.2009.11.005.
8. Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колдобская Л. Л. Экстракционная очистка дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов / Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 3. С. 11 – 15.
9. Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д. и др. Разработка и совершенствование экстракционных и комбинированных процессов разделения и очистки нефтепродуктов / Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 4. С. 314 – 317.
10. Krolkowski M., Lipinska A. Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid-liquid phase equilibria and oxidative desulfurization / Fluid Phase Equilibria. 2019. Vol. 482. P. 11 – 23. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.10.017.

11. **Al Kaisy G. J., Mutalib M. I. A., Bustam M. A., et al.** Liquid-liquid extraction of aromatics and sulfur compounds from base oil using ionic liquids / *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. N 4. Part A. P. 4786 – 4793. DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.011a.
12. **Шарипов А. Х.** Получение сероорганических соединений из природного углеводородного сырья (обзор) / *Нефтехимия*. 2004. Т. 44. № 1. С. 3 – 10.
13. **Охлобыстина А. В., Охлобыстин А. О., Колдаева Ю. Ю. и др.** Применение ионных жидкостей для экстракции и синтеза органических соединений серы / *Журн. общей химии*. 2013. Т. 83. № 11. С. 1868 – 1872.
14. **Saha B., Sengupta S.** Extraction of thiophenic sulfur compounds from model fuel using a water-based solvent / *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31. P. 996 – 1004. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01842.
15. **Латыпова Ф. М., Нугуманов Р. М., Бикташева Л. Ф., Туктарова И. О.** Выделение и исследование состава сероорганических соединений высокосернистой нефти / *SOCAR Proc.* 2016. N 3. P. 061 – 065. DOI: 10.5510/OGP20160300290.
16. **Jafari M., Ebrahimi S. L., Khosravi-Nikou M. R.** Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: a critical review / *Ultrason. Sonochem.* 2018. Vol. 40. P. 955 – 968. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.002.
17. **Okhlobystina A. V., Okhlobystin A. O., Letichevskaya N. N., et al.** An alternative method for the desulfurization of hydrocarbon fuels / *Mendelev Comm.* 2017. Vol. 27. P. 104 – 105. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.035.
6. **Gurevich I. L.** Oil and gas refining technology. Part 1. General properties and primary methods of oil and gas refining. — Moscow: Khimiya, 1972. — 360 p. [in Russian].
7. **Wu Zh., Ondruschka B.** Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application / *Ultrason. Sonochem.* 2010. Vol. 17. P. 1027 – 1032. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.11.005.
8. **Gaile A. A., Saifidinov B. M., Koldobskaya L. L.** Extraction purification of diesel fraction from organosulfur compounds and aromatic hydrocarbons / *Neftepererab. Neftekhim.* 2011. N 3. P. 11 – 15 [in Russian].
9. **Gaile A. A., Kaifadzhyan E. A., Koldobskaya L. L., et al.** Development and improvement of extraction and combination processes for the separation and purification of petroleum products / *Petroleum Chem.* 2007. Vol. 47. N 4. P. 285 – 287. DOI: 10.1134/S0965544107040081.
10. **Krolkowski M., Lipinska A.** Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid-liquid phase equilibria and oxidative desulfurization / *Fluid Phase Equilibria*. 2019. Vol. 482. P. 11 – 23. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.10.017.
11. **Al Kaisy G. J., Mutalib M. I. A., Bustam M. A., et al.** Liquid-liquid extraction of aromatics and sulfur compounds from base oil using ionic liquids / *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. N 4. Part A. P. 4786 – 4793. DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.011a.
12. **Sharipov A. Kh.** Production of organic sulfur compounds from natural hydrocarbon feedstock (review) / *Petroleum Chem.* 2004. Vol. 44. N 1. P. 1 – 7.
13. **Okhlobystina A. V., Okhlobystin A. O., Koldaeva Yu. Yu., et al.** Application of ionic liquids for extraction and synthesis of organosulfur compounds / *Rus. J. General Chem.* 2013. Vol. 83. N 11. P. 2062 – 2065. DOI: 10.1134/S1070363213110170.
14. **Saha B., Sengupta S.** Extraction of thiophenic sulfur compounds from model fuel using a water-based solvent / *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31. P. 996 – 1004. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01842.
15. **Latypova F. M., Nugumanov R. M., Biktasheva L. F., Tuktartova I. O.** Separation and research of organosulfur compounds content of high-sulfur crude oil / *SOCAR Proc.* 2016. N 3. P. 061 – 065. DOI: 10.5510/OGP20160300290 [in Russian].
16. **Jafari M., Ebrahimi S. L., Khosravi-Nikou M. R.** Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: a critical review / *Ultrason. Sonochem.* 2018. Vol. 40. P. 955 – 968. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.002.
17. **Okhlobystina A. V., Okhlobystin A. O., Letichevskaya N. N., et al.** An alternative method for the desulfurization of hydrocarbon fuels / *Mendelev Comm.* 2017. Vol. 27. P. 104 – 105. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.035.

REFERENCES